

AC

Partial English Translation  
of Japanese Patent Laying-Open No. 2000-44236

Title of the Invention

Product Having a Thin Film of Transparent Conductive  
Oxide and Method of Manufacturing the Same

[Abstract]

[Object]

A novel transparent conductive material containing a reduced amount of  $\text{In}_2\text{O}_3$ , which imposes a heavy burden on an environment of resources, readily prepared at a temperature around the room temperature, having a low resistance and an optical absorption end in the ultra-violet range, and highly transmissive with respect to blue color. There are also provided a method of preparing the same and an electrode formed of the same.

[Means for Solution]

There is provided a product whose base member has at least one surface having at least a portion provided with a film containing an amorphous oxide represented by a general formula:  $\text{Zn}_x\text{M}_y\text{In}_z\text{O}_{(x+3y/2+3z/2)}$ , wherein M represents an element corresponding at least one of aluminum and gallium, a ratio of  $x/y$  is in a range of 0.2 to 12, and wherein a

ratio of  $z/y$  is in a range of 0.4 to 1.4, or a film of the above-mentioned amorphous oxide with positive ions introduced therein. There are also provided a method of manufacturing the product and an electrode formed of the product.

**Japanese Patent Office**  
**Patent Laying-Open Gazette**

Patent Laying-Open No.           2000-44236  
Date of Laying-Open:           February 15, 2000  
International Class(es):       C01G 15/00  
                                  G02F 1/1343  
                                  H01B 5/14  
                                  13/00

(8 pages in all)

---

Title of the Invention:       Product Having a Thin Film  
                                  of Transparent Conductive  
                                  Oxide and Method of  
                                  Manufacturing the Same

Patent Appln. No.           10-208948  
Filing Date:                July 24, 1998  
Inventor(s):                Kiyoshi MORITA et al.

Applicant(s):               HOYA Corporation

(transliterated, therefore  
the spelling might be  
incorrect)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-44236

(P2000-44236A)

(43) 公開日 平成12年2月15日 (2000.2.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 1 G 15/00		C 0 1 G 15/00	B 2 H 0 9 2
G 0 2 F 1/1343		G 0 2 F 1/1343	5 G 3 0 7
H 0 1 B 5/14		H 0 1 B 5/14	A 5 G 3 2 3
13/00	5 0 3	13/00	5 0 3 B

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-208948

(22) 出願日 平成10年7月24日 (1998.7.24)

(71) 出願人 000113263

ホーヤ株式会社

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

(72) 発明者 森田 清

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

(72) 発明者 太田 裕道

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

(74) 代理人 100092635

弁理士 塩澤 寿夫 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明導電性酸化物薄膜を有する物品及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 資源環境負荷の高い  $\text{In}_2\text{O}_3$  の含有量を低く抑えることができ、室温付近の温度で容易に作製することができ、低抵抗かつ光学吸収端が紫外域にあり、青色透過性に優れた新規な透明導電体材料、その製造方法及びこの材料を用いた電極を提供すること。

【解決手段】 基材の少なくとも一方の表面の少なくとも一部に、一般式  $\text{Zn}_x\text{M}_y\text{In}_z\text{O}_{(x+3y/2+3z/2)}$  (式中、Mはアルミニウム及びガリウムのうち少なくとも一つの元素であり、比率  $x/y$  が0.2~12の範囲であり、比率  $z/y$  が0.4~1.4の範囲にある) で表される非晶質酸化物を含有する膜または上記非晶質酸化物に陽イオンを注入した膜を有する物品、この物品の製造方法及びこの物品からなる電極。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材の少なくとも一方の表面の少なくとも一部に、一般式  $Zn_xM_yIn_zO_{(x+3y/2+3z/2)}$  (式中、Mはアルミニウム及びガリウムのうち少なくとも一つの元素であり、比率  $x/y$  が 0.2~12 の範囲であり、比率  $z/y$  が 0.4~1.4 の範囲にある) で表される非晶質酸化物を含有する膜を有することを特徴とする物品。

【請求項 2】 基材の少なくとも一方の表面の少なくとも一部に、一般式  $Zn_xM_yIn_zO_{(x+3y/2+3z/2)}$  (式中、Mはアルミニウム及びガリウムのうち少なくとも一つの元素であり、比率  $x/y$  が 0.2~12 の範囲であり、比率  $z/y$  が 0.4~1.4 の範囲にある) で表され、かつ陽イオンを注入したものである非晶質酸化物を含有する膜を有することを特徴とする物品。

【請求項 3】 キャリア電子の量が  $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{22}/cm^2$  の範囲になるように、酸素欠損量  $d$  及び陽イオンの注入量を選んだ請求項 2 記載の物品。

【請求項 4】 比率  $x/(x+y+z)$  が 0.5 以上である請求項 1~3 のいずれか 1 項に記載の物品。

【請求項 5】 基材が高分子性基板、高分子性可撓性基板またはガラス基板である、請求項 1~4 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 6】 基材がフィルム上またはシート上の透明高分子からなる、請求項 5 に記載の物品。

【請求項 7】 請求項 1~6 のいずれか 1 項に記載の物品からなる電極。

【請求項 8】 導電層が均質な非晶質酸化物膜からなる請求項 7 に記載の電極。

【請求項 9】 基板と導電層との間に下地層を有する請求項 7 または 8 に記載の電極。

【請求項 10】 下地層がフィルター層、TFT 層、EL 層半導体層及び絶縁層から成る群から選ばれる 1 または 2 以上の層である請求項 9 記載の電極。

【請求項 11】 液晶ディスプレイ、EL ディスプレイまたは太陽電池に用いられる請求項 8~10 のいずれか 1 項に記載の電極。

【請求項 12】 請求項 1 に記載の物品の製造方法であって、一般式  $Zn_xM_yIn_zO_{(x+3y/2+3z/2)}$  (式中、Mはアルミニウム及びガリウムのうち少なくとも一つの元素であり、比率  $x/y$  が 0.2~12 の範囲であり、比率  $z/y$  が 0.4~1.4 の範囲にある) で表される酸化物をターゲットとし、基板温度を室温から 300℃ の範囲とし、かつ圧力を  $1 \times 10^{-2}[Pa] \sim 10[Pa]$  の範囲として、スパッタリング法またはレーザーアブレーション法により、酸化物膜を形成することを特徴とする方法。

【請求項 13】 請求項 2 に記載の物品の製造方法であって、一般式  $Zn_xM_yIn_zO_{(x+3y/2+3z/2)}$  (式中、Mはアルミニウム及びガリウムのうち少なくとも一つの元素であり、比率  $x/y$  が 0.2~12 の範囲であり、比率  $z/y$  が 0.4~1.4 の範囲にある) で表される酸化物をターゲットと

し、基板温度を室温から 300℃ の範囲とし、かつ圧力を  $1 \times 10^{-2}[Pa] \sim 10[Pa]$  の範囲として、スパッタリング法またはレーザーアブレーション法により、酸化物膜を形成し、次いで前記酸化物膜に陽イオンを注入することを特徴とする方法。

【請求項 14】 成膜後に 10~300℃ の範囲の温度で熱処理及び/または還元処理を行う、請求項 12 または 13 に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高い導電性と可視、特に青色光透過性を有し、かつ作製が容易である非晶質性酸化物を含む透明導電体膜を有する物品およびその製造方法に関する。さらに本発明は、本発明の物品からなる電極に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 光透過型液晶パネルディスプレイは薄型、軽量の表示装置として各種の電気製品に幅広く用いられている。特にパーソナルコンピュータやワードプロセッサ等の OA 機器への導入は活発であり、現在対角約 10 インチ程度のノート型パソコンや、省スペースのデスクトップパソコン用のディスプレイとして益々需要が高まっており、更に大面積化、多画素化、高精細化の方向で改良が加えられている。

【0003】 光透過型の液晶では透明電極が不可欠であり、透明電極材料としては主に ITO が使用されている。ITO は紫外域のほぼ全域で透明であり、電気抵抗率を  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$  程度まで低減できるので、液晶ディスプレイ等の透明電極材料として好適であった。近年は、高精細化の要求に応じて ITO のアモルファス相、いわゆるアモルファス ITO が使用されるようになってきている。アモルファス ITO は結晶性の ITO に比べてパターンニング性が良好なため、細い電極パターンをきれいに切れるからである。電気抵抗率は結晶性 ITO に比べて増大してしまうが、液晶ディスプレイの主流を占める TFT 型の画素電極用には十分な抵抗値であるからである。また、ディスプレイを軽量化するためにプラスチック基板が用いられる傾向にあり、室温成膜の可能なアモルファス ITO が好適と考えられる。結晶性 ITO の成膜には 200℃ 以上の温度を要するからである。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 アモルファス ITO はその成分の 90% 以上が  $In_2O_3$  からなる。このため、近年の液晶ディスプレイの普及に伴って  $In_2O_3$  の価格が 2 倍程度まで高騰して、原料コストを大きくする要因となっている。また、 $In_2O_3$  は希少金属であって、あと 30 年程度採掘を継続すると枯渇すると予測されている。このような理由から、 $In_2O_3$  の含有量が低く、原料コストが低く、資源環境負荷が低い材料が必要になりつつある。

【0005】そこで本発明の目的は、資源環境負荷の高い $\text{In}_2\text{O}_3$ の含有量を低く抑えることができ、室温付近の温度で容易に作製することができ、低抵抗かつ光学吸収端が紫外域にあり、青色透過性に優れた新規な透明導電体材料及びその製造方法、さらには、そのような透明導電体材料を用いた電極を提供することにある。

【0006】本発明者らは、亜鉛-インジウム系酸化物であって、所定量のアルミニウム又はガリウムを含む酸化物が、室温付近の温度で容易に作製することができ、低抵抗かつ光学吸収端が紫外域にあり、青色透過性に優れていることを見い出して本発明を完成した。

【0007】尚、特開平7-235219号公報には、亜鉛-インジウム系酸化物からなる透明導電膜が設けられた導電性透明基材が開示されている。この透明導電膜は、主要カチオン元素としてインジウム(In)および亜鉛(Zn)を含有する非晶質酸化物からなり、原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ が0.8~0.9の範囲内である。さらに、この酸化物は、第3元素として、アルミニウム、ガリウム、アンチモンまたはゲルマニウムを含有すること、及びその含有量は、導電性の低下を抑制するため原子比(全第3元素)/ $(\text{In}+\text{Zn}+\text{全第3元素})$ が0.2以下であることが記載されている。

【0008】この公報には、上記酸化物からなる透明導電膜の吸収端についての記述は無く、光学特性については光線透過率のみしか明らかにされていない。即ち、上記透明導電膜が、どのような光線透過率スペクトルを有するかは明らかでなく、低抵抗であり、光学吸収端が紫外域にあり、さらに青色透過性に優れているかは不明である。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の物品の第1の態様は、基材の少なくとも一方の表面の少なくとも一部に、一般式 $\text{Zn}_x\text{M}_y\text{In}_z\text{O}_{(x+3y/2+3z/2)}$ (式中、Mはアルミニウム及びガリウムのうち少なくとも一つの元素であり、比率 $x/y$ が0.2~12の範囲であり、比率 $z/y$ が0.4~1.4の範囲にある)で表される非晶質酸化物を含有する膜を有することを特徴とする。本発明の物品の第2の態様は、基材の少なくとも一方の表面の少なくとも一部に、一般式 $\text{Zn}_x\text{M}_y\text{In}_z\text{O}_{(x+3y/2+3z/2)}$ (式中、Mはアルミニウム及びガリウムのうち少なくとも一つの元素であり、比率 $x/y$ が0.2~12の範囲であり、比率 $z/y$ が0.4~1.4の範囲にある)で表され、かつ陽イオンを注入したものである非晶質酸化物を含有する膜を有することを特徴とする。

【0010】さらに本発明は、上記本発明の物品からなる電極に関する。

【0011】本発明の第1の製造方法は、上記本発明の第1の態様の物品の製造方法であって、一般式 $\text{Zn}_x\text{M}_y\text{In}_z\text{O}_{(x+3y/2+3z/2)}$ (式中、Mはアルミニウム及びガリウムのうち少なくとも一つの元素であり、比率 $x/y$ が0.2~1

2の範囲であり、比率 $z/y$ が0.4~1.4の範囲にある)で表される酸化物をターゲットとし、基板温度を室温から300℃の範囲とし、かつ圧力を $1 \times 10^{-2} [\text{Pa}] \sim 10 [\text{Pa}]$ の範囲として、スパッタリング法またはレーザーアブレーション法により、酸化物膜を形成することを特徴とする。

【0012】本発明の第2の製造方法は、上記本発明の第2の態様の物品の製造方法であって、一般式 $\text{Zn}_x\text{M}_y\text{In}_z\text{O}_{(x+3y/2+3z/2)}$ (式中、Mはアルミニウム及びガリウムのうち少なくとも一つの元素であり、比率 $x/y$ が0.2~12の範囲であり、比率 $z/y$ が0.4~1.4の範囲にある)で表される酸化物をターゲットとし、基板温度を室温から300℃の範囲とし、かつ圧力を $1 \times 10^{-2} [\text{Pa}] \sim 10 [\text{Pa}]$ の範囲として、スパッタリング法またはレーザーアブレーション法により、酸化物膜を形成し、次いで前記酸化物膜に陽イオンを注入することを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の態様】本発明の第1の態様の物品

一般式 $\text{Zn}_x\text{M}_y\text{In}_z\text{O}_{(x+3y/2+3z/2)}$ 中、Mはアルミニウム及びガリウムのいずれか単独であってもよいし、Mはアルミニウム及びガリウムが共存してもよい。アルミニウム及びガリウムが共存する場合、アルミニウムとガリウムの比率には特に制限はない。但し、アルミニウムの比率が増えると結晶化温度が高くなる傾向がある。ガリウムの比率が増えると結晶化温度が低くなる傾向がある。

【0014】比率 $(x/y)$ は0.2以上、12以下の範囲であり、 $x/y$ が0.2未満では原料コストが高くなる。 $x/y$ が12を超えるとZn成分が大きくなりすぎて大気中で化学的に不安定になる。好ましい比率 $(x/y)$ は1~10の範囲であり、より好ましくは4~10の範囲である。比率 $(z/y)$ は0.4以上、1.4以下の範囲であり、 $z/y$ が0.4未満では $\text{In}_2\text{O}_3$ が不足し、電気伝導性が低下する。 $z/y$ が1.4を超えると $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 成分が不足して青色領域の透明性が低下する。好ましい比率 $(z/y)$ は0.6以上1.4以下の範囲であり、より好ましくは0.8以上1.2以下の範囲である。

【0015】さらに本発明の物品において、比率 $x/(x+y+z)$ が0.5以上であることが、原料コストを下げ、環境負荷を低減するという観点から好ましい。比率 $x/(x+y+z)$ は、好ましくは0.6~0.9の範囲である。さらに本発明の物品が有する膜において、上記酸化物は、実質的全量が非晶質であることが、透過率及び導電性の点で好ましいが、透過率及び導電性を損なわない程度に、結晶質の酸化物を含有することもできる。

【0016】本発明の酸化物の導電性は、伝導帯におけるキャリア電子の量が所定の範囲にあるときに良好となる。そのようなキャリア電子の量は、 $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{22} / \text{cm}^3$ の範囲である。また、好ましいキャリア電子の量は、 $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3 \sim 5 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ の範囲である。尚、キャリア電子の量は、例え

ば、ファンデアパウ法電気伝導率測定装置により測定することができる。

#### 【0017】本発明の第2の態様の物品

本発明の第2の態様の物品において、一般式  $Zn_xM_yIn_zO_{(x+3y/2+3z/2)}$  の式中、Zn、M、比率  $(x/y)$  及び比率  $(z/y)$  については、前記本発明の第1の態様の物品と同様である。比率  $x/(x+y+z)$  及び非晶質であることについても、前記本発明の第1の態様の物品の導電性酸化物と同様である。

【0018】さらに、本発明の第2の態様の物品は、上記一般式で表される酸化物に、陽イオンを注入したものである。本発明の第2の態様の物品では、酸素欠損を導入すること以外に、陽イオンを注入することによりキャリア電子が伝導帯に注入されて、導電性を発現させることができる。

【0019】本発明の第2の態様の物品が有する導電性酸化物に注入される陽イオンは、一般式  $Zn_xM_yIn_zO_{(x+3y/2+3z/2)}$  で表される酸化物の結晶構造を破壊することなく、固溶できるものであれば特に制限はない。但し、イオン半径の小さいイオンの方が結晶格子中に固溶しやすい傾向があり、イオン半径が大きくなる程、結晶構造を破壊し易くなる傾向がある。上記のような陽イオンとしては、例えば、H、Li、Be、B、C、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、Bi を挙げることができる。

#### 【0020】本発明の電極

本発明の電極は、上記本発明の第1または第2の態様の物品を含むものである。本発明の電極における導電層の膜厚は、電極に要求される光学的特性、伝導性及び用途等を考慮して適宜決定できる。例えば、液晶パネル用電極の場合には、下限は約30nmであり、上限は約1μmである。但し、酸化物に含まれる元素の種類によっては、可視領域に一部吸収を有するものもあり、その場合には、比較的薄い膜が好ましい。また、可視領域にほとんどまたはまったく吸収を有さないものについては、膜厚を厚くすることで、より高い伝導性を得ることができる。

【0021】透明基板としては、ガラスや樹脂などの透明な基体を挙げることができる。即ち、ガラス質・高分子性等にかかわらず、あらゆる透明材料を基板として利用することができる。また基板形態も平面基板、シート、フィルム等あらゆる形態に対応する。ガラス基板は、液晶ディスプレイなどに多く用いられる。ガラス基板には、ソーダ系ガラスと低アルカリガラスがあり、一

般的にはソーダ系ガラスが広く用いられている。但し、カラーディスプレイや高品質ディスプレイなどには低アルカリガラスが優れている。可視領域における透明性が高く、平面性の優れたガラスを用いることが好ましい。

【0022】樹脂基板としては、例えば、ポリエステル基板、PMMA基板等が挙げられる。樹脂基板は、ガラス基板に比べて、軽量であること、薄いこと、可撓性があること、形の自由度が高いことなどを生かした多くの用途が検討されている。例えば、電子写真用フィルム、液晶ディスプレイ、光メモリ、透明タブレットスイッチ、帯電防止フィルム、熱線反射フィルム、面発熱フィルムなどである。液晶ディスプレイには、可視領域における透明性が高いこと、平面性に優れることの他に、加工性、耐衝撃性、耐久性、組立プロセスへの適合性などを考慮して用いることが好ましい。

【0023】また、本発明の電極は、前記透明基板上に設けた下地層上に設けることもできる。下地層としては、カラーフィルター、TFT層、EL発光層、金属層、半導体層及び絶縁体層などを挙げることができる。また、下地層は2種以上を併設することもできる。

【0024】本発明の電極は、種々の用途に利用することができる。例えば、液晶ディスプレイ、ELディスプレイ及び太陽電池等の電極として好適に用いることができる。液晶ディスプレイにはTFT型、STN型やMIIM型など種々の型があるが、いずれの場合にも透明電極には含まれた液晶に電場を加え、液晶の配向方向を制御して表示する原理を用いている。本発明の電極は、上記透明電極として用いることができる。例えば、TFT型のカラー液晶ディスプレイの構造は、バックライト、第一の偏光板、TFT基板、液晶、カラーフィルター基板及び第二の偏光板の6つの部分からなる。液晶の配向方向を制御するためにTFT基板上とカラーフィルター基板上に透明電極を形成する必要があるが、本発明の透明電極は上述の方法によりTFT基板上にもカラーフィルター基板上にも形成することができる。本発明の透明電極は、透明性が高くかつ導電性も高いのでTFT基板上またはカラーフィルター基板上に設ける透明電極として最適である。

【0025】また、本発明の透明電極は、ELディスプレイ用電極として用いることもできる。ELディスプレイには分散型、ルモセン構造型や二重絶縁構造型などがあるが、いずれの場合にも透明電極と背面電極の間にEL発光層を挟み込む基本構造を有し、本発明の電極は、上記の透明電極として最適である。

【0026】本発明の電極は、透明性及び導電性が高いことから、太陽電池用電極としても優れている。太陽電池は、pn接合型、ショットキーバリア型、ヘテロ接合型、ヘテロフェイス接合型やpin型などに分類されるが、いずれの場合にも透明電極と背面電極の間に半導体や絶縁体を挟み込む基本構造を有する。太陽電池は、半

導体界面の光起電力効果を利用して、光エネルギーを電気に変換する素子であるので、なるべく広いスペクトル範囲にわたって光を半導体界面に導くことが必要であり、透明電極の透明性は高くなくてはならない。また、太陽電池の透明電極は半導体界面に生成した光生成キャリアを収集して端子に導き出す機能を持つので、光生成キャリアをなるべく有効に収集するためには透明電極の導電性が高くなくてはならない。本発明の透明電極は、450nmより短波長の光を含む、可視領域全域の広いスペクトル範囲にわたって光を半導体界面に導くことができる上に導電性が高いので太陽電池用の電極として優れている。

#### 【0027】本発明の製造方法

本発明の第1及び第2の製造方法は、それぞれ、上記本発明の第1及び第2の態様の物品の製造方法である。本発明の第1の製造方法では、一般式 $Zn_xM_yIn_zO$

( $x+3y/2+3z/2$ ) (式中、Mはアルミニウム及びガリウムのうち少なくとも一つの元素であり、比率 $x/y$ が0.2~12の範囲であり、比率 $z/y$ が0.4~1.4の範囲にある)で表される酸化物をターゲットとして用いる。本発明の第2の製造方法では、第1の製造方法と同様に、一般式 $Zn_xM_yIn_zO$ ( $x+3y/2+3z/2$ ) (式中、Mはアルミニウム及びガリウムのうち少なくとも一つの元素であり、比率 $x/y$ が0.2~12の範囲であり、比率 $z/y$ が0.4~1.4の範囲にある)で表される酸化物をターゲットを用いる。

【0028】本発明の製造方法では、形成される薄膜の組成が、ターゲットの密度により変化することは殆どない。但し、レーザーパルス照射によるターゲットのダメージを考慮すると、ターゲットとして用いる酸化物は、相対密度が好ましくは40%以上であり、さらに好ましくは70%以上である。ターゲットとしては例えば、焼結体を用いることができる。また、形成される薄膜の組成はターゲットとのずれは少なく、多くても5%であることから、ターゲット組成は、所望の薄膜組成と同一とすることができる。但し、必要により、ターゲット組成を変更することはできる。

【0029】ターゲットは、例えば、 $x/y>1$ の範囲では、ZNの酸化物との混晶焼結体、あるいはZNの酸化物を整数倍だけ含んだ、ホモロガスの焼結体を用いることができる。

【0030】本発明の製造方法では、基板温度を室温から300℃の範囲とし、かつ $1 \times 10^{-2}$ [Pa]~10[Pa]の圧力範囲の酸素雰囲気あるいは酸素ラジカル雰囲気中で、スパッタリング法またはレーザーアブレーション法により、酸化物膜を形成する。スパッタリング法及びレーザーアブレーション法においても、基板温度を室温から300℃の範囲とし、かつ圧力(酸素分圧)を $1 \times 10^{-2}$ [Pa]~10[Pa]の範囲とすることで、非晶質の酸化物膜を形成することができる。基板温度は、好ましくは0~150℃の範囲であり、かつ圧力は、好ましくは0.01[Pa]~1

[Pa]の範囲である。

【0031】スパッタリング法は、常法により行うことができる。また、レーザーアブレーション法では、薄膜形成装置内の酸素分圧の制御は、酸素分子を適当なリークバルブ等から系内に導入することにより行うことができるが、特に、レーザーアブレーション装置内に設置したラジカル銃により行うことが、膜中に含まれる酸素量を制御しやすいという観点から適当である。尚、ラジカル銃とはrfプラズマにより酸素等のガスのラジカル種を発生させ真空系内に導入する装置である。

【0032】本発明の製造方法のレーザーアブレーション法に用いるレーザーとしては、紫外域から赤外域のいずれの波長、すなわち0.19~11 $\mu$ m、望ましくは0.19~0.3 $\mu$ mが可能であり、連続発振又はパルス発振のいずれの方式を採用することができる。レーザー照射時のレーザー強度は、0.0001~1000J/cm<sup>2</sup>・パルス、望ましくは0.1~100J/cm<sup>2</sup>・パルスである。

【0033】第2の態様の製造方法においては、上記方法により形成した酸化物膜に陽イオンを注入する。陽イオンを注入することによりキャリア電子が伝導帯に注入されて、導電性を発現させることができる。陽イオン注入されるイオンは前述の通りである。

【0034】本発明の製造方法においては、例えば、ターゲットとしてIn:Ga:Zn=1:1:1の焼結体を用いた場合、 $6.2 \times 10^{-3}$ [ $\Omega$ cm]の薄膜を容易に得ることができる。この場合、高導電性の主因は非晶質物質にも関わらず移動度が10以上と高い値を示すことによる。また、ターゲットとしてZn成分を増加させたホモロガスIGZO InGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>m</sub>(m:2以上の整数)の焼結体を用いた場合、 $4.3 \times 10^{-3}$ [ $\Omega$ cm]の抵抗率を有する薄膜を容易に得ることができる。この理由はキャリア濃度が指数関数的増大傾向を示すのに対し、移動度がほとんど変化しないことに起因する。

【0035】更に低抵抗化を望む場合は、成膜後に低温(300℃以下が望ましい)でガス還元法あるいはイオン注入法を用いることでキャリア密度を上げることにより、導電性を向上させることができる。更にターゲットの組成を変える置換ドーピング効果を利用して、キャリア密度を向上してもよい。

#### 【0036】

【発明の効果】本発明の物品は、材料中のIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が少ないので材料コストが低く、環境負荷が小さく、かつ可視光透過率が85%以上であり、かつ吸収短波長が385nmであることから、白黒画面でもカラー画面でも膜厚を厚くすることで低抵抗化を図ることが可能である。また、膜を構成する材料の結晶化温度が400℃以上と高いため、通常の使用温度範囲では、安定な非晶質性を維持し、抵抗率の変動がないという利点がある。安定な酸化物であることから耐環境性に優れており、野外で使用する太陽電池用の透明電極として利用できる。



【0037】また、室温程度の温度での成膜で還元・アニール操作なしに導電性を発現するので、生産効率も高く、装置も簡便で済み生産コストを低減することができる。

【0038】特に、本発明の物品は、優れた電気伝導性と青色領域を含む可視光透過性を兼ね備えており、有用な透明電極としてのポテンシャルを持つことから、ディ\*

光源：KrFレーザー励起によるPLD(エネルギー密度4J/cm<sup>2</sup>)

ターゲットはIn:Ga:Zn=1:1:1の焼結体

QZ基板使用

ガス導入 O<sub>2</sub> 5-40CCM (Pt=7.9×10<sup>-2</sup>~1.4 [Pa])

酸素ラジカル 印加電力 0-150W

抵抗率 6.2×10<sup>-3</sup> [Ωcm]

キャリア濃度 8.5×10<sup>19</sup> [/cm<sup>3</sup>]

移動度 15 [cm/Vs]

ターゲットはIn:Ga:Zn=1:1:4の焼結体 (ホモロガスInGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>m</sub> m:整数

)

QZ、PMA基板使用

ガス導入 O<sub>2</sub> 5-40CCM (Pt=7.9×10<sup>-2</sup>~1.4 [Pa])

抵抗率 4.3×10<sup>-3</sup> [Ωcm]

キャリア濃度 2.5×10<sup>20</sup> [/cm<sup>3</sup>]

移動度 5.8 [cm/Vs]

#### 【0040】1. ターゲットの作成

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnOの各粉末を、含有金属の比率がそれぞれ1になるように秤量した。秤量した粉末を、遊星ボールミル装置で湿式混合。1000℃で5時間仮焼した後、再び遊星ボールミルで解砕処理した。この粉体を一軸加圧で直径20mmの円板状に成形の後CIPをかけた。大気

下、1550℃で2時間焼成して焼結体を得た。XRDによりIn

GaZnO<sub>3</sub>で表される酸化物が生成していることを確認し

た。

【0041】ホモロガスInGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>m</sub>の場合は、In

2O<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnOの各粉末を、含有金属の比率が1:1:m(m

は2以上の整数)となるように秤量した。秤量した粉末

を、遊星ボールミル装置で湿式混合。1000℃で5時間仮

焼した後、再び遊星ボールミルで解砕処理した。この粉

体を一軸加圧で直径20mmの円板状に成形の後CIPをかけた。大気

下、1550℃で2時間焼成して焼結体を得た。XRD

によりそれぞれのm値に対応したInGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>m</sub>で表され

る酸化物が生成していることを確認した。

#### 【0042】2. 成膜

以下に実施例としてレーザーアブレーション法を用いる※

\*スプレーや太陽電池用の電極として利用することができる。また、成膜温度を室温付近とすることができるので、生産効率が高い。さらに、材料の結晶化温度は高く、耐環境性にも優れる。

#### 【0039】

【実施例】本実施例の条件は以下のとおりである。

※成膜法を示す。

#### 実施例1

上で作成した焼結体のうち、In:Ga:Zn=1:1:1の焼結体の

表面を研磨し、金属Inでインコネル製のホルダーに固定

した。これを日本真空(株)製レーザーアブレーション

装置に固定し、自転させている表面上にラムダフィジッ

ク社製KrFエキシマレーザー光を4J/cm<sup>2</sup>のエネルギー密

度、パルス間隔5Hzで照射し、ブルームをたてた。チャ

ンバー中の雰囲気はO<sub>2</sub>ガスを15 - 25CCM流し、全圧を0.

8 - 1.0[Pa]とした。ターゲットから30mm直上に10mm角

で厚さ0.5mmの石英ガラス基板を設置し、膜厚が均等と

なるように自転させながら30分ブルーム中に曝すことに

より、約300nmの薄膜を得た。組成比は蛍光X線法により

得た。膜が均一な非晶質であることはXRDより確認した

(図1)。吸収端は試料の透過及び反射スペクトルから

光学定数を計算することから求めた。電気特性はファン

デアパウ法によるHall効果測定より求めた。

#### 【0043】

#### 【表1】

流量[CCM] (全圧[Pa])	組成比 (In/Ga)	組成比 (Zn/Ga)	抵抗率 [Ωcm]	キャリア密度 [/cm <sup>3</sup> ]	移動度 [cm <sup>2</sup> /Vs]	吸収端 [nm]
15(0.6)	0.87	0.85	6.5×10 <sup>-3</sup>	8.3×10 <sup>19</sup>	11.6	403
20(0.8)	0.94	0.84	6.2×10 <sup>-3</sup>	8.5×10 <sup>19</sup>	11.9	383
25(1.0)	0.88	0.88	8.8×10 <sup>-3</sup>	4.8×10 <sup>19</sup>	14.9	382

#### 【0044】実施例2

実施例1と同条件で成膜基板に10mm角で厚さ1.0mmのア

クリル基板を用いることにより、IGZOの非晶質薄膜を得

た。

#### 【0045】

#### 【表2】

11

流量[CCM] (全圧[Pa])	組成比 (In/Ga)	組成比 (Zn/Ga)	抵抗率 [ $\Omega$ cm]	キャリア密度 [ $/\text{cm}^3$ ]	移動度 [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	吸収端 [nm]
20(0.8)	0.94	0.84	$7.7 \times 10^{-3}$	$8.5 \times 10^{19}$	9.5	375
25(1.0)	0.91	0.82	$7.7 \times 10^{-3}$	$7.3 \times 10^{19}$	11.1	387

12

## 【0046】実施例3

実施例1と同様にチャンパー雰囲気は $\text{O}_2$ ガス5-20[CCM]

流し、ラジカルガンを用いてRF電力50Wかけることによ

り酸素ラジカルを発生させ、全圧を0.2-0.4[Pa]とし\*

\*た。

## 【0047】

【表3】

流量[CCM] (全圧[Pa])	組成比 (In/Ga)	組成比 (Zn/Ga)	抵抗率 [ $\Omega$ cm]	キャリア密度 [ $/\text{cm}^3$ ]	移動度 [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]
5(0.2)	0.91	0.82	$1.7 \times 10^{-2}$	$5.1 \times 10^{19}$	7.1
10(0.4)	0.91	0.82	$1.1 \times 10^{-2}$	$7.3 \times 10^{19}$	7.7
20(0.8)	0.93	0.85	$4.2 \times 10^{-2}$	$1.3 \times 10^{19}$	11.0

## 【0048】実施例4

上で作成した焼結体のうち、In:Ga:Zn=1:1:4の焼結体の表面を研磨し、金属Inでインコネル製のホルダーに固定した。これを日本真空(株)製レーザーアブレーション装置に固定し、自転させている表面上にラムダフィジック社製KrFエキシマレーザー光を $4\text{J}/\text{cm}^2$ のエネルギー密度、パルス間隔5Hzで照射し、ブルームをたてた。チャンパー中の雰囲気は $\text{O}_2$ ガスを15-25CCM流し、全圧を0.

8-1.0[Pa]とした。ターゲットから30mm直上に10mm角※

※で厚さ0.5mmの石英ガラス基板を設置し、膜厚が均等となるように自転させながら30分ブルーム中に曝すことにより、約300nmの薄膜を得た。組成比は蛍光X線法により得た。膜が均一な非晶質であることはXRDより確認した。吸収端は試料の透過及び反射スペクトルから光学定数を計算することから求めた。電気特性はファンデアパウ法によるHall効果測定より求めた。

## 【0049】

【表4】

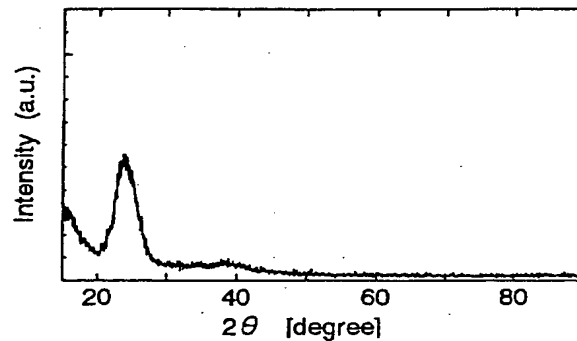
流量[CCM] (全圧[Pa])	組成比 (In/Ga)	組成比 (Zn/Ga)	抵抗率 [ $\Omega$ cm]	キャリア密度 [ $/\text{cm}^3$ ]	移動度 [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	吸収端 [nm]
5(0.2)	0.93	0.88	$4.3 \times 10^{-3}$	$1.9 \times 10^{20}$	5.8	399
10(0.4)	0.94	0.85	$4.5 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{20}$	7.3	394
15(0.6)	0.93	0.82	$5.7 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{20}$	7.3	389
20(0.8)	0.95	0.85	$7.6 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{20}$	6.5	392
25(1.0)	0.92	0.84	$8.8 \times 10^{-3}$	$9.0 \times 10^{19}$	7.9	393

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 InGaZnO<sub>4</sub>で表される酸化物が生成しているこ

30 とを確認するXRDの結果。

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成10年10月2日(1998.10.2)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 透明導電性酸化物薄膜を有する物品  
及びその製造方法

---

フロントページの続き

(72) 発明者 細野 秀雄  
神奈川県横浜市長津田町4259 東京工業大  
学応用セラミックス研究所内

(72) 発明者 川副 博司  
神奈川県横浜市長津田町4259 東京工業大  
学応用セラミックス研究所内  
Fターム(参考) 2H092 HA04 MA05 MA23 MA30 NA25  
PA01  
5G307 FA01 FA02 FB01 FC09 FC10  
5G323 BA02 BB05 BB06 BC02 BC03